

法政大学学術機関リポジトリ  
HOSEI UNIVERSITY REPOSITORY

# ナノダイヤモンドの磁性および構造におけるフッ素化・アニール効果

著者	黄金 健太
出版者	法政大学大学院理工学・工学研究科
雑誌名	法政大学大学院紀要. 理工学・工学研究科編
巻	57
ページ	1-2
発行年	2016-03-24
URL	<a href="http://hdl.handle.net/10114/12744">http://hdl.handle.net/10114/12744</a>

# ナノダイヤモンドの磁性および構造における フッ素化・アニール効果

FLUORINATION AND ANNEALING EFFECTS ON MAGNETISM AND STRUCTURE OF NANODIAMOND

黄金健太

Kenta KOGANE

指導教員 高井和之

法政大学大学院理工学研究科応用化学専攻修士課程

Fluorination of nanodiamond (ND) is expected not only to stabilize the surface structure, but also to introduce functional groups on the surface, the conduction carriers, and so on. In this study, we evaluate the structure and magnetic properties of Annealed ND and fluorinated nanodiamond in order to consider the change in the electronic state and the surface structure by fluorination by using X-ray diffraction, X-ray photoemission spectra, infrared absorption spectroscopy and electron spin resonance.

**Key Words :** Nanodiamond, Detonation, Fluorination, Magnetism

## 1. 緒言

ダイヤモンドは工業材料として優れた多くの性質(高熱伝導率, 生体親和性, 低誘電損率など)を持つため, 省エネルギー低環境負荷な社会の実現に貢献しうる材料として期待されている.

ナノサイズのダイヤモンドであるナノダイヤモンド(ND)はバルクダイヤモンドと比べて比表面積が大きい. そのため, その表面構造が ND の性質に大きく影響する. このため表面化学修飾により様々な性質を持たせられることがバルクダイヤモンドには無い利点となっている.

一方, 比表面積の大きさは問題点にもなる. ダイヤモンドは熱力学的には高温高压下における炭素の安定相で, 常温常圧下では準安定な状態となっている. しかし, ND は比表面積が大きい. 常温常圧下でダイヤモンド構造が不安定になり, 安定相であるグラファイトへの構造緩和を起す. このため, ND 粒子の表面は部分的に構造相転移したグラファイト層に覆われている[1].

ND の機能性を変調する方法の一つにフッ素化が挙げられる. フッ素化は表面のフッ素終端化により異種官能基導入が容易になることや, フッ素への電荷移動による伝導キャリアの導入も期待され, ND の機能化の面においても有用である. さらにフッ素によるエッチングにより表面グラファイト層の除去とフッ素終端により表面構造を安定化させると同時に表面の電子状態の変化により粒子同士の凝集を抑制する効果があると期待される.

ND のフッ素化に関しては既にいくつかの研究が試みられているが[2], ND 表面において物理吸着しているフッ素の存在が指摘されるなどフッ素化の可否そのものの

議論がなされている状態である. また, フッ素化 ND の合成は高温での加熱処理(アニール)を伴い, ND はアニールによっても構造・物性が大きく変調することが知られているが[3], 試料処理条件がバラバラであるなどのため未解明な部分が多く, 構造, 磁性などのアニール温度依存性に関する統一的な研究が求められている.

本研究では, ND 及びフッ素化ナノダイヤモンド(FND)の構造および電子状態, 磁性についての評価を行い, フッ素化と加熱による影響を考察する.

## 2. 実験

### 2.1. 試料作製

ND は爆轟法によって作成された後に, 塩酸で不純物を除去したものを使用した. FND は 1 atm のフッ素ガスと ND を最高温度 623 K, 773 K, 873 K の 3 つの条件で 3 日間, 直接反応させて合成した. 873 K で反応させた試料については 873 K で真空加熱を行った後に, 7 日間の再フッ素化を行った. 加熱条件に従ってそれぞれの試料を FND623K, FND773K, FND873K とした.

### 2.2. 構造・物性評価

粉末 X 線回折(XRD)は線源として Mo K $\alpha$ (50 kV, 30 mA)を用いて, 露光時間 3000 s でイメージングプレートを使用して測定を行った. X 線光電子分光(XPS)は単色化された X 線源(Al K $\alpha$  = 1486.7 eV, 電圧 14 kV, 電力 200 W)でエネルギー幅 0.05 eV の条件で測定を行った. また, チャージアップを防ぐため中和銃を使用した. ピーク位置は C1s = 284.5 eV, N1s = 399.0 eV の 2 か所で合わせた.

赤外分光(IR)は KBr 法で、時定数 30 s,  $4\text{ cm}^{-1} \cdot \text{step}^{-1}$ ,  $700\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$  の範囲で測定した。電子スピン共鳴(ESR)はマイクロ波(X-band)出力 0.04-196 mW, 掃引時間 4 min, 時定数 0.03 s で測定を行った。

### 3. 結果と考察

ND と FND623K の XRD パターンを Fig. 1 に示す。結晶性の良いダイヤモンド構造の存在を示す鋭いピークがいずれの試料でも見られた。また、フッ素化前後でピークの位置やその線幅に変化は見られなかったことからフッ素化はダイヤモンド構造を持つコア部分に対して影響を及ぼさないことが分かった。

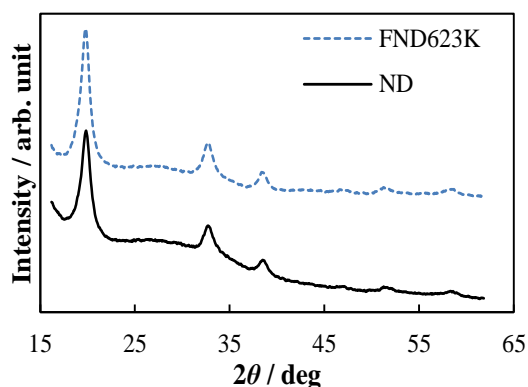


Fig. 1 XRD profiles for ND and FND623K

FNDs の XPS F1s ピークを Fig. 2 に示す。フッ素が試料表面に物理吸着していた場合、 $687.7\text{ eV}$  [4]にピークが現れるが、いずれの FNDs においても  $687.7\text{ eV}$  付近にピークは見られなかった(図中直線)。

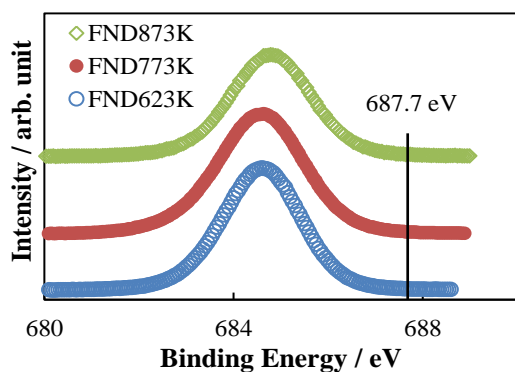


Fig. 2 F1s peaks in XPS for FND

また、Fig. 3 に示す IR より炭素とフッ素が結合していることを示すピークが現れている。これらのことから FND においてフッ素は物理吸着ではなく、炭素と結合していることが分かった。しかし、IR では酸素官能基の存在を示すピークも見られており表面がフッ素で完全に覆われてはいないと言える。

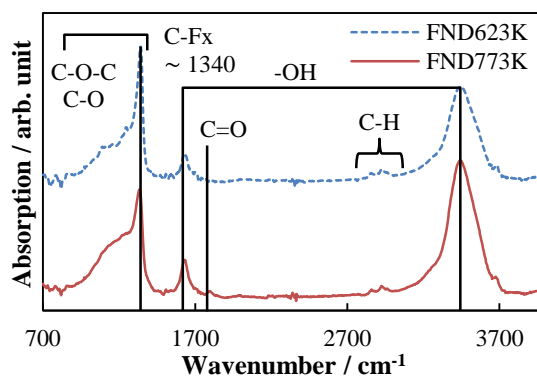


Fig. 3 IR spectra for FND623K, 773K

Fig. 4 に ND, FND の ESR 線幅の加熱及びフッ素化の温度依存性を示す。FND は同じ温度で真空加熱した ND と比較するといずれも線幅が増加している。また、ND の線幅は加熱温度に対して比例せずに増減し、FND でもこの挙動が見られる。これは FND においてはスピン磁性に対してフッ素化と加熱の両方による影響があることを示している。加熱による ESR 線幅の増減については  $823\text{ K}$  以下では表面にある酸素官能基の熱分解でスピン濃度が減少し、 $823\text{ K}$  以上では表面が再構成を起こしグラフアイト化することで欠陥が増えスピン濃度が増加したため、双極子相互作用による緩和が増減したものと考えられる。一方、FND についてはフッ素化によりスピン濃度が増えたことで同じ加熱温度履歴を持つ ND と比較するとスピン間の相互作用が増加し、線幅増大したと考えられる。

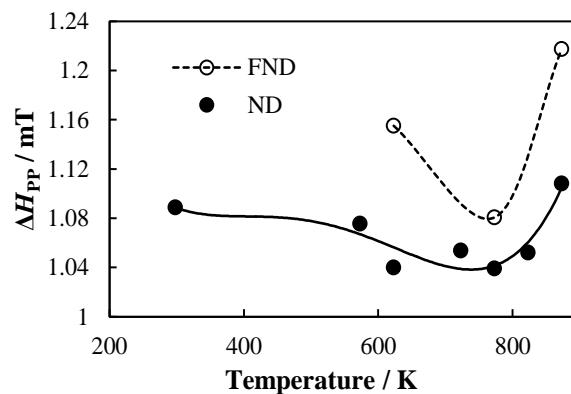


Fig. 4 ESR linewidth for annealed NDs and FNDs

**謝辞：**ND のフッ素化では信州大学の服部義之先生に、IR 測定では Ioffe Physical-Technical Institute の Vladimir Osipov 主任研究員にお世話になりました。

### 参考文献

- [1] 大澤映二, 表面科学, **30**, 258 (2009)
- [2] H. Huang, *Appl. Surf. Sci.*, **258**, 4079 (2012)
- [3] H. B. ノビコフ, ダイヤモンドの物性, オーム社
- [4] M. Nakamura, *Jpn. J. Appl. phys.*, **32**, 3125, (1993)